

[Japanese Patent No. 2647408]

Claim 1. A method of manufacturing a laminated molded body, comprising the steps of: preheating a surface-layer
5 sheet or film made of a thermoplastic elastomer composed of a blend body consisting of a polyolefinic resin and a partial crosslinked substance of ethylene α -olefin copolymer rubber (where a molar ratio of ethylene to α -olefin is 50/50 - 90/10); then, sucking and bringing the
10 sheet or film into close contact with an inner wall surface of a mold cavity, and thereafter clamping molds; and injecting and filling a polypropylene resin or the thermoplastic elastomer as an aggregate-molded body in a fluidized and plasticized state into the cavity, thereby
15 molding the laminated molded body.

<Right column of page 4-left upper column of page 6>

Also, in the manufacturing methods of ① and ②, a mold for vacuum-molding the sheet or film made of a
20 thermoplastic elastomer by sucking and bring the sheet or film into close contact with the inner wall surface of the cavity, and a mold for molding the laminated molded body of the present invention are prepared independently of each other. Then, a premolded body made of the thermoplastic
25 elastomer sheet or film is first obtained through vacuum-

molding by the mold for vacuum molding, and the premolded body is set into the cavity of the mold for molding. Thereafter, in the case of method ①, it is possible that the mold for molding is clamped, and the synthetic resin in a fluidized and plasticized state is injected and filled into its cavity so as to be molded. In the case of method ②, it is possible that the vacuum-molded premolded body is set into the mold for molding, and then the synthetic resin in a fluidized and plasticized state is injected into its cavity, and thereafter the mold is clamped.

Working Examples:

Working Examples of the present invention are described below.

<Working Example of Manufacturing Method ①>

Prior to the working of the examples, the following A, B, C, and D four kinds of thermoplastic-elastomer films were fabricated. Each of these films, after preliminarily heated, was sucked into close contact with the inner wall surface of the cavity of the female mold and drawn by vacuum molding while the treated surface, if surface-treated, was set on the female mold side. Then, after the male mold closed, molten resin from the injection molding machine was injected and filled from this male mold side into the cavity so as to be solidified and integrated with the film, and thereafter the molds were opened and the

product was taken out. The inner wall surface of the cavity of the female mold was embossed to a depth of 150 μ , and the laminated molded body was evaluated in terms of the adhesion of film and aggregate-molded body, embossing
5 depth, the feeling of softness, and gross.

(1) First, films used in this case are described.

<Film A>

Firstly, thermoplastic elastomer was manufactured with the following components in the manner described
10 below:

(A component): Ethylene-propylene-ethylidene norbornene terpolymer rubber; ethylene unit/propylene unit (molar ratio): 78/22, iodine value: 15, Mooney viscosity (ML1+4, 121°C): 61.

15 (B component): Isostatic polypropylene resin; melt index: 13 g/10 min. (230°C).

(C component): Naphthene-based process oil.

(D component): Mixture consisting of 20 wt% of 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene, 30 wt% of
20 divinylbenzene, and 50 wt% of paraffin-base mineral oil).

(Manufacturing method of thermoplastic elastomer)

Fifty-five parts by weight of the (A component), 45 parts by weight of the (B component), 30 parts by weight of the (C component) were kneaded by a Banbury mixer at
25 180°C in a nitrogen atmosphere for 5 minutes, and then the

kneaded body was formed into a square pellet with a sheet cutter.

One part by weight of the (D component) was kneaded on the basis of 100 parts by weight of the square pellet with a Henshel mixer, and extruded at 220°C in a
5 nitrogen atmosphere with an extruder. Thus, a thermoplastic elastomer was obtained.

(Manufacturing method of film)

The thermoplastic elastomer obtained in this way
10 was extruded into a 0.5 mm thick sheet shape with a 90 mm-dia. T-die extrusion molding machine made by Toshiba under the conditions of a full-flight screw, an L/D of 22, an extrusion temperature of 220°C, a coat-hunger die as the T-die, and a take-off speed of 5 m/min. The resulting sheet
15 was cooled with a cooling roll (roll temperature: 35°C), and thus a film A was obtained.

<Film B>

An application liquid for formation of a first primer layer composed of 10 parts by weight of chlorinated
20 polypropylene, 2 parts by weight of silicic anhydride, and 88 parts by weight of toluene was applied once onto the film A with a 120-mesh gravure roll, and dried at 70°C for 20 seconds.

Further thereon, an application liquid for
25 formation of a second primer layer composed of 8 parts by

weight of polyvinyl chloride, 2 parts by weight of pigment, and 90 parts by weight of methyl ethyl ketone was printed in a cloud pattern with a gravure roll, and dried again at 70°C for 20 seconds.

5 Subsequently, an application liquid for formation of a top coat composed of 5 parts by weight of polyvinyl chloride, 5 parts by weight of polyacrylic ester, 3 parts by weight of silicic anhydride, and 87 parts by weight of methyl ethyl ketone was applied once with a 100-mesh
10 gravure roll. This film was heated with a far-infrared heater until its surface temperature became 180°C, and embossed, by which a film B was obtained.

<Film C>

 A blend body obtained by dry-blending 20 parts by
15 weight of low density polyethylene (density: 0.917 g/cm³, melt index: 6.5 g/10 min. (190°C)) on the basis of 80 parts by weight of the thermoplastic elastomer used for the molding of the film A was fed to the T-die extruder. Thereafter, by taking the same steps as in the
20 manufacturing method of the film A, a film C was obtained.

<film D>

 The same surface treatment as with the film B was performed on the film C, by which a film D was obtained.

<Comparative films>

In addition to the foregoing films, flexible PVC films containing 50 parts of DOP were prepared as comparative films.

(2) Next, the following materials were used as molding materials for the aggregate-molded body.

<Molding material TPE (1)>

Seventy parts by weight of ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer rubber (hereinafter, referred to as EPDM (1)) having an ethylene content of 70 mol%, an iodine value of 15, a Mooney viscosity ML1+4 (100°C) of 120, 30 parts by weight of polypropylene (hereinafter, referred to as PP) having a melt index (ASTM D-1238-65T, 230°C) of 13 and a density of 0.91 g/cm³, 10 parts by weight of butyl rubber (IIR-065 made by Esso with an unsaturation of 0.8 mol%; hereinafter, abbreviated as IIR), and 30 parts by weight of paraffin-base process oil (hereinafter, abbreviated as oil) were kneaded at 190°C in a nitrogen atmosphere for 5 minutes with a Banbury mixer, and then, through the roll, a square pellet was fabricated with a sheet cutter.

Next, 100 parts by weight of this square pellet, 0.3 part by weight of 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (hereinafter, abbreviated as peroxide (A)), and 0.5 part by weight of divinylbenzene (hereinafter, abbreviated as DVB) were stirred and mixed with a Henshel mixer.

Subsequently, this pellet was extruded at 220°C in a nitrogen atmosphere with an extruder, by which a thermoplastic elastomer having an MFR of 3 g/10 min. (TPE (1)) was obtained.

5 <Molding material TPE (2)>

Sixty parts by weight of pelletized ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer rubber (hereinafter, referred to as EPDM (2)) having an ethylene content of 78 mol%, an iodine value of 10, a Mooney viscosity ML1+4 (100°C) of 160, and an oil extension quantity of 40 parts by weight (accordingly, EDPM content: 43 parts by weight, oil content: 17 parts by weight), 40 parts by weight of PP, and 0.5 part by weight of 2,5 dimethyl-2,5di(t-butylperoxy)hexyne-3 (hereinafter, abbreviated as peroxide (B)) were stirred and mixed with a Henshel mixer. Subsequently, this mixture was extruded at 220°C in a nitrogen atmosphere with a Warner twin screw extruder (L/D = 43, meshing type, same direction of rotation, triple type screw), by which a thermoplastic elastomer having an MFR of 15 g/10 min. (TPE (2)) was obtained.

<Molding material PP (1)>

Polypropylene having a melt index of (ASTM D-1238-65T, 230°C) = 13, a density of 0.91 g/cm³).

25 <Molding material PP (2)>

Polypropylene having an MFR of 8 and containing 20 wt% of fine-powder talc.

<Molding material PP (3)>

Polypropylene having an MFR of 5 and containing
5 10 wt% of fine-powder talc and 10 wt% of short-fiber glass fiber.

(3) In this working example, vacuum molding conditions are as follows:

Heater temperature: 360°C

10 Preheating time: 45 sec.

Vacuum pressure: 700 mmHg

(4) Also, injection molding conditions in this working example are as follows:

Molding machine: Dynameltor (made by MEIKI CO., LTD.)

15 Molding temperature: 220°C

Injection pressure: Primary pressure: 1000 kg/cm²

Secondary pressure: 700 kg/cm²

Injection speed: Maximum

Molding cycle: 90 sec./1 cycle.

20 Gate: Direct gate (land length: 10 mm, width: 10 mm, thickness: 3 mm)

Molded article: 500 mm long, 400 mm wide, 3 mm thick

(5) Next, the method of evaluating the laminated molded body in this working example is described.

25 <Sampling method>

As shown in Fig. 3, a 100 mm long, 25 mm wide peeling test piece 20 and a 100 mm long, 100 mm wide cross-cut peeling test piece 21 were sampled by stamping from the molded body.

5 <peeling test>

A surface-layer thermoplastic elastomer film was peeled from an end of each of the peeling test pieces, and pulled with a tensile rate of 25 mm/min. in 180-degree reversal directions so as to be peeled off, where the
10 adhesion strength at that time was evaluated. The adhesion strength was expressed by a value resulting from dividing the peel load by the width of the test piece.

Results are shown in Table 1, where the expression, "material broken," represents that the film was
15 broken.

(Table 1) as attached hereto.

<Left down column of page 6-right upper column of page 7>

20 <Working Example of Manufacturing Method ②>

A thermoplastic elastomer film, after preliminarily heated, was sucked into close contact with the inner wall surface of the cavity of the female mold and drawn by vacuum molding while the treated surface, if
25 surface-treated, was set on the female mold side. Then,

molten resin was placed on the film so as to be well proportioned thereon. Then, the male mold was closed, allowing the molten resin to be solidified and integrated with the film, and thereafter the molds were opened and the
5 product was taken out.

The inner wall surface of the cavity of the male mold was embossed to a depth of 150 μ , and the laminated molded body was evaluated in terms of the adhesion of film and aggregate-molded body, embossing depth, the feeling of
10 softness, and gross.

(1) Films and vacuum molding conditions used were the same as in the foregoing Working Example.

(2) The following materials were used as molding materials for the aggregate-molded body:

15 TPE (1) and TPE (2) were the same as in the foregoing Working Example.

However, as the PP (1), polypropylene having a melt index (ASTM D-1238-65T, 230°C) and a density of 0.91 g/cm³ was used unlike the foregoing Working Example.

20 Also, as the PP (2), polypropylene having an MFR of 2 and containing 30 wt% of fine-powder talc was used.

Further, as PP (3), polypropylene having an MFR of 0.7 and containing 15% of fine-powder talc and 15 wt% of short-fiber glass fiber was used.

(3) Also, molding conditions in this Working Example were as follows:

Molding machine: ISM-300 made by Ikegai

Screw diameter: 50 mm

5 Resin temperature: 230°C

Press pressure: 200 kg/cm²

Molding cycle: 50 sec.

Molded body: 500 mm long, 500 mm wide, 3 mm thick

(4) Next, the method of evaluating the laminated molded
10 body in this Working Example is described.

A 100 mm long, 25 mm wide peeling test piece and
a 100 mm long, 100 mm wide cross-cut peeling test piece
were sampled by stamping from the molded body. The peeling
test, the cross-cut peeling test, and the evaluation of
15 emboss depth, the feeling of softness, and gross were
performed in the same way as in the foregoing Working
Example. Results are shown in Table 2.

(Table 2) as attached hereto.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1

Working Examples	Ex. (1)	Comp. Ex. (1)	Comp. Ex. (2)	Ex. (2)	Comp. Ex. (3)	Ex. (3)	Comp. Ex. (4)	Ex. (4)	Comp. Ex. (5)	Ex. (5)	Comp. Ex. (6)	Ex. (6)	Ex. (7)
Vacuum molding film	B	-	PVC	D	-	D	-	D	-	D	-	A	C
Molding material for aggregate-molded body	TPE (1)	TPE (1)	TPE (1)	TPE (2)	TPE (2)	PP (1)	PP (1)	PP (2)	PP (2)	PP (3)	PP (3)	PP (1)	PP (1)
Peel strength (kg/cm)	Mater-ial broken 100/100	-	0.5 or under 0/100	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	Mater-ial broken 100/100
Cross-cut peeling test													
Emboss depth (μ)	120	80	90	140	90	135	85	130	80	130	80	125	130
Feeling of softness	5	5	5	5	4	4	2	4	1	4	1	4	4
Gross (%)	3	10	4	3	10	3	40	3	35	3	30	7	7

2: Hard

1: Very hard

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 2

Working Examples	Ex. (1)	Comp. Ex. (1)	Ex. (2)	Comp. Ex. (2)	Ex. (3)	Comp. Ex. (3)	Ex. (4)	Comp. Ex. (4)	Ex. (5)	Comp. Ex. (5)	Ex. (6)	Ex. (7)
Vacuum molded film	B	-	PVC	D	-	D	-	D	-	-	A	C
Molding material for aggregate-molded body	TPE (1)	TPE (1)	TPE (1)	TPE (2)	TPE (2)	PP (1)	PP (2)	PP (1)	PP (3)	PP (3)	PP (1)	PP (1)
Peel strength (kg/cm)	Mater-ial broken 100/100	-	0.5 or under 0/100	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	-	Mater-ial broken 100/100	Mater-ial broken 100/100	Mater-ial broken 100/100
Cross-cut peeling test		-			-		-		-			
Emboss depth (μ)	125	60	70	145	80	140	140	65	135	60	120	140
Feeling of softness	5	5	5	5	4	4	4	2	4	1	4	4
Gross (%)	3	8	4	3	9	3	3	38	3	32	7	8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2647408号

(45)発行日 平成 9 年(1997) 8 月27日

(24)登録日 平成 9 年(1997) 5 月 9 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
B32B 31/06		7148-4F	B32B 31/06
B29C 45/16			B29C 45/16
B32B 25/08			B32B 25/08
27/32	103		27/32 103

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願昭63-19316
 (22)出願日 昭和63年(1988) 1 月29日
 (65)公開番号 特開平1-195040
 (43)公開日 平成 1 年(1989) 8 月 4 日
 前置審査

(73)特許権者 999999999
 三井石油化学工業株式会社
 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号
 (72)発明者 内山 晃
 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油
 化学工業株式会社内
 (72)発明者 神保 直明
 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油
 化学工業株式会社内
 (72)発明者 清水 静雄
 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油
 化学工業株式会社内
 (74)代理人 弁理士 佐藤 宗徳 (外 1 名)
 審査官 鴨野 研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層成形体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系樹脂と
 エチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物
 [但し、エチレンと α -オレフィンとのモル比が50/50
 ~90/10]
 とのプレント体からなる熱可塑性エラストマー製の表皮
 層シートまたはフィルムを予備加熱した後、金型のキャ
 ビティ内壁面に吸引密着させてから型締めし、キャビテ
 ィ内に流動可塑性状態にある骨材成形体としてのポリブ
 ロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを射出充填
 して成形することを特徴とする積層成形体の製造方法。

【請求項 2】 前記熱可塑性エラストマー製の表皮層シ
 ートまたはフィルムをキャビティ内壁面に吸引密着させて
 真空成形する金型と、真空成形された前記熱可塑性エラ
 ストマー製の表皮層シートまたはフィルム製の予備成形

2

品をキャビティ内に装着して型締めする成形用金型と
 は、互いに別個のものであり、真空成形された前記予備
 成形品を成形用金型に装着してから型締めし、そのキャ
 ビティ内に流動可塑性状態にある骨材成形体としてのポリ
 ブロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを射出
 充填して成形することを特徴とする特許請求の範囲第 1
 項記載の積層成形体の製造方法。

【請求項 3】 ポリオレフィン系樹脂と
 エチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物
 [但し、エチレンと α -オレフィンとのモル比が50/50
 ~90/10]

とのプレント体からなる熱可塑性エラストマー製の表皮
 層シートまたはフィルムを予備加熱した後、金型のキャ
 ビティ内壁面に吸引密着させてから、このシートまたは
 フィルムの密着したキャビティ内に流動可塑性状態にあ

る骨材成形体としてのポリプロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを流し込み、その後、型締めして成形することを特徴とする積層成形体の製造方法。

【請求項 4】前記熱可塑性エラストマー製の表皮層シートまたはフィルムをキャビティ内壁面に吸引密着させて真空成形する金型と、真空成形された前記熱可塑性エラストマー製の表皮層シートまたはフィルム製の予備成形品をキャビティ内に装着して型締めする成形用金型とは、互いに別個のものであり、真空成形された前記予備成形品を成形用金型に装着してからそのキャビティ内に流動可塑化状態にある骨材成形体としてのポリプロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを流し込み、その後、型締めして成形することを特徴とする特許請求の範囲第 3 項記載の積層成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、合成樹脂からなる骨材成形体に他の合成樹脂からなる表皮層を積層した積層成形体及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、立体成形品の表面を合成樹脂の表皮層で保護したり、あるいは、化粧、印刷した成形体として、合成樹脂からなる骨材成形体に他の合成樹脂からなる表皮層を積層した積層成形体が知られている。

この積層成形体は、合成樹脂シートを射出成形用金型のキャビティ内壁面に真空成形により吸引して予備成形し、その後、キャビティ内に流動可塑化状態にある合成樹脂を射出充填して得られ、主に自動車の内外装部品、建材等として広く用いられている。

このような成形体では、表皮層としてあらかじめ文字や模様等を付けたものを使用すれば、立体成形品に成形と同時に給付けが容易にできるというメリットがある。

〔発明が解決すべき問題点〕

しかし、従来、表皮層として用いる合成樹脂シート・フィルムとしては、例えばポリ塩化ビニル等を用いているが、従来の表皮層材料では、真空成形時の吸引力が悪く、成形体の立体形状が複雑になるほど成形が難しく、角部にひび割れが生じたり、あるいは、一部にしわが生じたりするなどの問題が生じていた。また、金型のキャビティ内壁面のシボ模様の転写によるシボ付けも必ずしも良好とは言えなかった。さらに、ポリ塩化ビニル等の表皮層では柔軟性に欠け、耐熱性、耐寒性が劣り、可塑剤がブリードアウトするため、自動車内装部品として肌触りが悪いなどの点で劣り、また、耐傷付き性についても良好でない等の問題もあった。

本発明は、このような問題点を解決するためのもので、表面の柔軟性、耐熱性、耐寒性、耐傷付き性に優れ、製造の容易な積層成形体、及び、その製造方法を提供するものである。

〔問題点を解決すべき手段〕

本発明の積層成形体の製造方法は、所定の骨材成形体の表面に、ポリオレフィン系樹脂と所定のエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物とのブレント体からなる熱可塑性エラストマー製の表皮層を積層させて積層成形体を製造する方法であり、次のような成形方法を列挙できる。

①ポリオレフィン系樹脂と

エチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物

〔但し、エチレンと α -オレフィンとのモル比が50/50~90/10〕とのブレント体からなる熱可塑性エラストマー製の表皮層シートまたはフィルムを予備加熱した後、金型のキャビティ内壁面に吸引密着させてから型締めし、キャビティ内に流動可塑化状態にある骨材成形体としてのポリプロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを射出充填して成形する方法。

②ポリオレフィン系樹脂と

エチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物

〔但し、エチレンと α -オレフィンとのモル比が50/50~90/10〕とのブレント体からなる熱可塑性エラストマー製の表皮層シートまたはフィルムを予備加熱した後、金型のキャビティ内壁面に吸引密着させてから、このシートまたはフィルムの密着したキャビティ内に流動可塑化状態にある骨材成形体としてのポリプロピレン樹脂又は前記熱可塑性エラストマーを流し込み、その後、型締めして成形する方法。

〔作用〕

本発明において、表皮層を形成するポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物とのブレント体からなる熱可塑性エラストマーは、柔軟性、耐傷付き性、耐熱性、耐寒性に優れており、柔軟性の温度依存性が少なく、また可塑剤含有軟質ポリ塩化ビニルの場合のような表面のべとつき感もなく成形体の表面外層材として最適である。

さらに、本発明の成形方法では、前記熱可塑性エラストマー製のシートまたはフィルムを用いているため、金型のキャビティ内壁面への吸引密着性能がよく、複雑な立体形状に対応して割れやしわを生ずることなく成形できるとともに、シボ模様の溝に奥深く食い込むためシボ付けも良好となる。

本発明において、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物とのブレント体からなる熱可塑性エラストマーとしては、次のようなものが示される。

(I) エチレンまたはプロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によって代表される各種ポリオレフィン系樹脂およびエチレンと炭素数 3~14 の α -オレフィンとの 2 元共重合体ゴムまたはこれに各種ポリエチレン化合物をさらに共重合させた 3 元共重合体ゴムであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分架橋物のブレント体からなる熱可塑性組成物

5

(たとえば、特公昭53-21021号及び特開昭55-71738号公報参照)。

(II) ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとのブレンド体を動的に熱処理して得られた熱可塑性組成物(たとえば、特公昭53-34210号、特開昭53-149240号公報、及び特開昭53-149241号公報参照)。

(III) ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムとのブレンド体を動的に熱処理して得られたものに、さらにポリオレフィン系樹脂をブレンドして得られた熱可塑性組成物(たとえば、特開昭53-145857号公報、及び特開昭54-16554号公報参照)。

(IV) エチレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によって代表されるペルオキシ架橋型ポリオレフィン系樹脂、プロピレンの単独重合体または少量の他の重合性単量体との共重合体によって代表されるペルオキシ非架橋型ポリオレフィン系樹脂及びエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムのブレンド体を動的に熱処理して得られた熱可塑性組成物(たとえば、特開昭55-71739号公報参照)などである。

これら各種の熱可塑性エラストマーにおいて、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物とは、90/10~10/90、好ましくは80/20~20/80の重量比となるようにブレンドして用いられる。

ポリオレフィン系樹脂としては、シート成形時の成形しやすさ、シートの耐傷付き性などの点から、ポリエチレン、特に低密度ポリエチレンとポリプロピレンとを10/90~70/30の重量比で混合して用いることが好ましい。

また、部分架橋されるべきエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムとしては、主として強度的な理由から、エチレンと α -オレフィンとが50/50~90/10、好ましくは70/30~85/15のモル比で、また、ムーニー粘度ML1+4(121°C)が約20以上、好ましくは約40~80のものが使用されることが望ましい。そして、これらのエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋は、一般に熱可塑性エラストマー100重量部に対し約0.1~2重量部の有機ペルオキシドを用いて、動的に熱処理して行われる。

そして、これらの熱可塑性エラストマー中には、必要に応じてポリイソブチレン、ブチルゴムなどによって代表されるペルオキシ非架橋型炭化水素系ゴム状物質および/または鉱物油系軟化剤を混合することもできる。

次に、骨材成形体を成形するのに用いられる合成樹脂は、熱可塑性樹脂、前記熱可塑性エラストマーのいずれも使用できる。

熱可塑性樹脂としては、結晶性、非晶性を問わず、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、プロピレン1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同士のランダムあるいは

6

はブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、メタクリル酸メチル・スチレン共重合体、 α -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリアクリル酸エステル、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等あるいはこれらの混合物、もしくはシリコン系、ウレタン系等のいずれの樹脂でもよい。

これら合成樹脂の中から、成形条件、用途、性質、価格等を考慮して適宜選択され使用されるが、前記熱可塑性エラストマーとの接着性、成形品としての耐衝撃性、耐候性等の面でポリオレフィン系樹脂とりわけポリプロピレンが骨材用樹脂として好適に使用される。

また、これら合成樹脂には必要に応じて、発泡材で発泡させたり、あるいは、要求される物性損なわない範囲で、または、物性をさらに改善する目的で木粉や繊維片、無機充填剤等を混入してもよい。なお、以上のような樹脂で成形される骨材成形体の形状はシート上、板上、立体形状の他、どのような形状でもよい。

次に、前記熱可塑性エラストマー製のシートまたはフィルムはTダイ法、インフレーション法等で成形できる。例えばポリオレフィン系樹脂とエチレン・ α -オレフィン系重合体ゴムの部分架橋物とのブレンド体を約150~250°Cの押出機からTダイ法で押し出し、押し出された熔融状態にあるシート状熱可塑性エラストマーを一对のロールで引き取り成形する。その際、一对のロールの一方を60~70°Cに加熱されたエンボス加工用ロールとし、他方を加熱していない通常のロールとしておけば、シートの製造時にその一面をエンボス加工できる。このように処理したものを使用すれば、骨材成形体との一体成形時に艶を生ずることがない。エンボス処理は後記した実施例のように金型により行うこともできる。本発明で使用するシートもしくはフィルムには必要に応じて印刷工程により文字、絵柄、模様が印刷される。

前記した①製造方法についてこの方法を実施する装置について触れながら更に詳細に説明すると、この装置は第1図(a)~(d)に示したように、少なくとも雌雄一对の射出成形用金型(1,2)を備えている。そして、雌型1には、キャビティ3内を負圧化するために真空ポンプ6に接続される空気吸引路7が形成されている。また、雌型1のキャビティ内壁面には、必要に応じて、エンボスあるいはシボ模様を刻設してある。

この雌雄一对の金型(1,2)が開いた状態で前記シートもしくはフィルム4を雌型1のキャビティ開口部を覆うように展張し、その開口部部分のシートもしくはフィルム4に予備加熱装置のヒータ部5を接近させて予備加熱する。予備加熱温度は、150~200℃である。予備加熱の手段としては、ヒータ部5の接近のみならず温風の吹き付け、加熱ロールの接触等様々な手段によることができる。

その後、真空ポンプ6による吸引で雌型1キャビティ3内を負圧化し、そのキャビティ内壁面に前記シートもしくはフィルム4を吸引密着させる(第1図(b))。このとき、シートもしくはフィルム4は前記構成の熱可塑性エラストマーを使用していることから、金型(1,2)のキャビティ形状に合わせてきわめて良好に密着し、一部に割れやしわを形成することがない。また、シボ模様を形成している凹凸に深く食い込むため、シボ模様がきわめて良好に転写できる。

その後、ヒータ部5を退避させ、第1図(c)のように、雌雄一对の金型(1,2)を型締めし、射出成形機8からのキャビティ3内に流動可塑化状態にある合成樹脂を射出充填し、冷却または加熱により固化した後、製品として取り出す。

なお、製品取り出しのためのトリミングは型締めと同時に金型(1,2)内で行うことができるので、後工程でのトリミングは不要である。

次に、前記②の製造方法について説明すると、この場合は、第2図に示したように、雌型1を下にし雄型2を上にした一对の成形用金型(1,2)を備え、金型(1,2)を開いた状態で、前記熱可塑性エラストマー製のシートまたはフィルム4を予備加熱装置のヒータ部5で予備加熱しつつ、金型(1,2)間に供給して、雌型1のキャビティ開口部を覆うように展張し、その後、真空ポンプ6による吸引で金型(1,2)のキャビティ内壁面に前記シートもしくはフィルム4を吸引密着させる。この場合もシートあるいはフィルム4の金型キャビティ3への吸引密着性、シボ付け性が良好である。

その後、押出機10から流動可塑化状態の合成樹脂をキャビティ3内に流し込んだ後型締めする。型締めをすることで、流動可塑化状態にある合成樹脂が金型(1,2)の押圧力によりキャビティ3内に流動充填するので、その後の冷却等により成形体が固化した後、製品として取り出す。この場合もトリミングを型締めと同時に金型(1,2)内で行うことができる。

ここで、流動可塑化状態にある合成樹脂のキャビティ3への流し込みは、キャビティ3全域にわたって、均等に流し込むことができるよう、キャビティ3上をX-Y方向に移動可能な注入ノズル11を設け、この注入ノズル11を予め定めたプログラムの軌跡に従って移動するようにしてキャビティ3内に流動可塑化状態にある合成樹脂を注入するとよい。

なお、以上の説明で、流動可塑化状態にある合成樹脂とは、例えばスクリュ式押出機で加熱・混練・分散して得た溶融樹脂、あるいは溶剤で流動可塑化状態とした樹脂等である。

また、前記①及び②の製造方法においては、前記熱可塑性エラストマー製のシートまたはフィルムをキャビティ内壁面に吸引密着させて真空成形する金型と、本発明の積層成形体を成形すべき金型とを別個に用意し、まず、真空成形用の金型で前記熱可塑性エラストマー製のシートまたはフィルム製の予備成形品を真空成形し、この予備成形品を成形用金型のキャビティ内に装着し、その後①の方法の場合には成形用金型を型締めし、そのキャビティ内に流動可塑化状態にある合成樹脂を射出充填して成形し、②の方法の場合には、真空成形された前記予備成形品を成形用金型に装着してからそのキャビティ内に流動可塑化状態にある合成樹脂を流し込み、その後、型締めして成形するようにしてもよい。

【実施例】

以下、本発明の実施例を前記説明する。

<①の製造方法の実施例>

実施に先立ち、下記A、B、C、D4種類の熱可塑性エラストマー製フィルムを製造し、以上のフィルムを予め加熱しておき、表面処理がしてある場合は処理面を雌型側にして、真空成形により雌型のキャビティ内壁面に吸引密着させて絞り加工した後、雄型を閉じこの雄型側よりキャビティ内に射出成形機から溶融樹脂を射出充填し、固化してフィルムと一体化したところで金型を開いて取り出した。

前記雌型のキャビティ内壁面には深さ150μmのエンボス加工を施しておき、積層成形体についてフィルムと骨材成形体との密着性、エンボス深さ、ソフト感、グロスについて評価を行った。

(1) まず、ここで用いたフィルムを説明する。

《フィルムA》

まず、下記の各成分を用い、下記のようにして熱可塑性エラストマーを製造した。

(A成分) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン3元共重合体ゴム；エチレン単位/プロピレン単位(モル比):78/22、ヨウ素価15、ムーニー粘度(ML1+4, 121℃)61。

(B成分) アイソスタチックポリプロピレン樹脂；メルトインデックス13g/10分、(230℃)。

(C成分) ナフテン系プロセスオイル。

(D成分) 1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン20重量%、ジビニルベンゼン30重量%およびパラフィン系鉱油50重量%からなる混合物。

(熱可塑性エラストマーの製法)

上記(A成分)55重量部、(B成分)45重量部、(C成分)30重量部をバンバリーミキサーで窒素雰囲気下、180℃で5分間混練した後、獲られた混練物をシートカ

ッターで角ベレット状にした。

この角ベレット100重量部に対し、(D成分) 1重量部をヘンシェルミキサーで混練し、押出機で窒素雰囲気下、220°Cで押し出し、熱可塑性エラストマーを得た。

《フィルムAの製法》

このようにして得た熱可塑性エラストマーを東芝製90mmφのTダイ押出成形機を用いて、スクリュウがフルフライトであり、L/Dが22であり、押出温度が220°Cであり、Tダイがコートハンガーダイであり、引き取り速度5m/分という条件下で0.5mm厚みのシート状に押し出し、冷却ロール(ロール温度35°C)で冷却し、フィルムAを得た。

《フィルムB》

フィルムAに、塩素化ポリプロピレン10重量部、無水珪酸2重量部及びトルエン88重量部よりなる第1プライマー層形成用塗布液を、120メッシュのグラビアロールにて1回塗布し、70°Cで20秒間乾燥した。

この上に、ポリ塩化ビニル8重量部、顔料2重量部及びメチルエチルケトン90重量部よりなる第2プライマー層形成用塗布液を、グラビアロールにて雲柄印刷し、再び70°Cで20秒間乾燥した。

次いでポリ塩化ビニル5重量部、ポリアクリル酸エステル5重量部、無水珪酸3重量部、メチルエチルケトン87重量部よりなるトップコート層形成用塗布液を、100メッシュのグラビアロールにて1回塗布した。このフィルムを遠赤外線ヒータを用い、表面温度が180°Cになるまで加熱し、エンボス処理を行いフィルムBを得た。

《フィルムC》

フィルムAの成形に使用した熱可塑性エラストマー80重量部に対し、低密度ポリエチレン[密度0.917g/cm³、メルトインデックス6.5g/10分(190°C)] 20重量部ドライブレンドし、得られたブレンド物をTダイ押出機に供給し、その後はフィルムAの製造方法と同様にしてフィルムCを得た。

《フィルムD》

フィルムCにフィルムBと同様の表面処理を施しフィルムDを得た。

《比較用フィルム》

上記フィルムの他に、比較用のフィルムとしてDOP 50部を含有する軟質PVCフィルムを用意した。

(2) 次に、骨材成形体の成形材料として、次のようなものを用いた。

《成形材料 TPE (1)》

エチレン含有率70モル%、ヨウ素価15、ムーニー粘度ML1+4 (100°C) 120のエチレン・プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(以下、EPDM (1) という) 70重量部、メルトインデックス (ASTM D-1238-65T, 230°C) 13、密度0.91g/cm³のポリプロピレン(以下、PPという) 30重量部、ブチルゴム(エッソ製 IIR-065、不飽和度0.8モル%、以下、IIRと略す) 10重量

部、及びパラフィン系プロセスオイル(以下、オイルと略す) 30重量部とをバンバリー・ミキサーにより窒素雰囲気中、190°Cで5分間混練した後、ロールを通しシートカッターにより角ベレットを製造した。

次に、この角ベレット100重量部と、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン(以下、ペルオキシド (A) と略す) 0.3重量部、ジビニルベンゼン(以下、DVBと略す) 0.5重量部をヘンシェルミキサーで攪はん混合した。ついで、このベレットを押出機で窒素雰囲気下、220°Cで押し出し、MFR 3g/10minの熱可塑性エラストマー (TPE (1)) を得た。

《成形材料 TPE (2)》

エチレン含有率78モル%、ヨウ素価10、ムーニー粘度ML1+4 (100°C) 160、油展量40重量部のベレット状エチレン・プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(以下、EPDM (2) という) 60重量部(従って、EDPM分43重量部、オイル分17重量部)、PP40重量部、2,5ジメチル-2,5ジ (tert-ブチル ペルオキシ) ヘキシン-3 (以下、ペルオキシド (B) と略す) 0.5重量部をヘンシェルミキサーで攪はん混合した。ついで、この混合物をワナー2軸押出機 (L/D=43、噛み合タイプ、同方回転、3条タイプスクリュウ) で窒素雰囲気下、220°Cで押し出し、MFR 15g/10minの熱可塑性エラストマー (TPE (2)) を得た。

《成形材料 PP (1)》

メルトインデックス (ASTM D-1238-65T, 230°C) =13、密度0.91g/cm³のポリプロピレン。

《成形材料 PP (2)》

微粉タルクを20重量%含有するMFR 8のポリプロピレン。

《成形材料 PP (3)》

微粉タルクを10重量%、短繊維グラスファイバー10重量%を含有するMFR 5のポリプロピレン。

(3) この実施例において、真空成形条件は次のとおりである。

ヒーター温度; 360°C

予備加熱時間; 45秒

真空圧 ; 700mmHg

(4) また、この実施例における射出成形条件は次のとおりである。

成形機 ; ダイナメルター (名機製作所製)

成形温度 ; 220°C

射出圧力 ; 一次圧 1000kg/cm²

二次圧 700kg/cm²

射出速度 ; 最大

成形サイクル; 90秒/1サイクル

ゲート ; ダイレクトゲート

(ランド長さ10mm、幅10mm厚さ3mm)

成形品 ; 長さ500mm、幅400mm、厚さ3mm

(5) 次に、この実施例における積層成形体の評価方法

を説明する。

《サンプル採取方法》

第3図に示したように、前記成形品から、長さ100mm、幅25mmの剥離試験片20と、長さ100mm、幅100mmのゴバン目剥離試験片21とを打ち抜き採取した。

《剥離試験》

前記剥離用試験片の端から表皮層の熱可塑性エラストマーフィルムを剥し、180度反転方向に引っ張り速度25mm/minで引っ張って剥離し、その時の密着強度を評価した。密着強度は剥離荷重を試験片の幅で除した値で示した。

結果は第1表に示す。但し、フィルムが破損した場合は「材破」と記した。

《ゴバン目剥離試験》

鋭利なカミソリでフィルム表面を、2mm間隔で11本平行に、深さ1mmの傷を入れ、さらに、それに直角に11本平行に同様の傷を入れる。

第 1 表

実施例	実施例(1)	比較例(1)	比較例(2)	実施例(2)	比較例(3)	実施例(3)	比較例(4)	実施例(4)	比較例(5)	実施例(5)	比較例(6)	実施例(6)	実施例(7)
真空成形フィルム	B	—	PVC	D	—	D	—	D	—	D	—	A	C
骨材成形体の成形材料	TPE (1)	TPE (1)	TPE (1)	TPE (2)	TPE (2)	PP (1)	PP (1)	PP (2)	PP (2)	PP (3)	PP (3)	PP (1)	PP (1)
剥離強度 (kg/cm)	材破	—	0.5以下	材破	—	材破	—	材破	—	材破	—	材破	材破
ゴバン目剥離試験	100/100	—	0/100	100/100	—	100/100	—	100/100	—	100/100	—	100/100	100/100
エンボス深さ (μ)	120	80	90	140	90	135	85	130	80	130	80	125	130
ソフト感	5	5	5	5	4	4	2	4	1	4	1	4	4
グロス (%)	3	10	4	3	10	3	40	3	35	3	30	7	7

2・・・硬い

1・・・非常に硬い

《グロス》

エンボスの施された表皮層の表面に光を60度の入射角で照射し、その反射率を%表示した。

《外観検査》

成形品の外観検査を肉眼で行ったところ、表皮層に割れやしわ等の成形不良は見あたらなかった。

＜②の製造方法の実施例＞

熱可塑性エラストマー製フィルムを予め加熱しておき、表面処理がしてある場合は処理面を雌型側にして、真空成形により雌型のキャビティ内壁面に吸引密着させて絞り加工した後、フィルム上に溶融樹脂を配分よく載せ、雄型を閉じ溶融樹脂が固化してフィルムと一体化したところで金型を開いて取り出した。

前記雄型のキャビティ内壁面には深さ150μのエンボス加工を施しておき、積層成形体についてフィルムと骨材成形体との密着性、エンボス深さ、ソフト感、グロス

これにより、2mm四方に切れた枅が100個形成される。この100個の枅をすべて覆うように、ニチバン株式会社製のセロテープを張り付け、張り付けたテープを勢いよく剥し剥離状態を観察した。剥離状態の評価は、

100個中剥がれずに残った数/100

で表した。100/100は全く剥がれなかった状態を示し、0/100は全部剥がれた状態を示す。結果は第1表に示す。

《エンボス深さ》

熱可塑性エラストマーからなる表皮層の表面に転写されたエンボスの山頂から谷底までの距離を測定した。結果は第1表に示す。

《ソフト感》

表皮層の表面を手で触れてその感触を第1表にて5段階表示した。

5・・・非常に柔らかい

4・・・柔らかい

3・・・普通

について評価を行った。

(1) 用いたフィルム、真空成形条件は先の実施例と同様である。

(2) 骨材成形体の成形材料は、次のようなものである。

TPE (1)、TPE (2) は、先の実施例と同一である。しかし、PP (1) として、先と異なり、メルトインデックス (ASTM D-1238-65T、230°C)、密度0.91g/cm³のポリプロピレンを用いた。

また、PP (2) として、微粉タルクを30重量%含有するMFR 2のポリプロピレンを用いた。

さらに、PP (3) として、微粉タルクを15%、短繊維ガラスファイバー15重量%を含有するMFR 0.7のポリプロピレンを用いた。

(3) また、この実施例における成形条件は次のとおりである。

成形機 ; 池貝ISM-300

スクリー径; 50mmφ

樹脂温度 ; 230°C

プレス圧力 ; 200kg/cm²

成形サイクル; 50 (sec)

成形品 ; 長さ500mm、幅500mm、厚さ3mm

(4) 次に、この実施例における積層成形体の評価方法を説明する。

前記成形品から、長さ100mm、幅25mmの剥離試験片と、長さ100mm、幅100mmのゴバン目剥離試験片とを打ち抜き採取し、剥離試験、ゴバン目剥離試験、エンボス深さ、ソフト感、グロスの評価を先の実施例と同様に行った。結果は第2表に示す。

また、成形品の外観検査を肉眼で行ったところ、表皮層に割れやしわ等の成形不良は見あたらなかった。

第 2 表

実施例	実施例(1)	比較例(1)	比較例(2)	実施例(2)	比較例(3)	実施例(3)	比較例(4)	実施例(4)	比較例(5)	実施例(5)	比較例(6)	実施例(6)	実施例(7)
真空成形フィルム	B	—	PVC	D	—	D	—	D	—	D	—	A	C
骨材成形体の成形材料	TPE (1)	TPE (1)	TPE (1)	TPE (2)	TPE (2)	PP (1)	PP (1)	PP (2)	PP (2)	PP (3)	PP (3)	PP (1)	PP (1)
剥離強度 (kg/cm)	材破	—	0.5以下	材破	—	材破	—	材破	—	材破	—	材破	材破
ゴバン目剥離試験	100/100	—	0/100	100/100	—	100/100	—	100/100	—	100/100	—	100/100	100/100
エンボス深さ (μ)	125	60	70	145	80	140	65	140	65	135	60	120	140
ソフト感	5	5	5	5	4	4	2	4	1	4	1	4	4
グロス (%)	3	8	4	3	9	3	38	3	32	3	25	7	8

〔発明の効果〕

本発明によれば、前記熱可塑性エラストマーを表皮層の成形材料として用いたことにより、真空成形時のキャビティ内壁面への吸引密着がきわめて良好で、成形不良がなく、また、複雑な立体形状にも対応できる。そして、真空成形時、キャビティ内壁面に刻設したエンボス、その他シボ模様の溝に奥深く食い込むためシボ付けも良好である。

本発明による成形体は、前記熱可塑性エラストマー製の表皮層を積層してなるため、表面の柔軟性が優れて、肌触りを良好にでき、また、耐傷付き性にも優れた成形

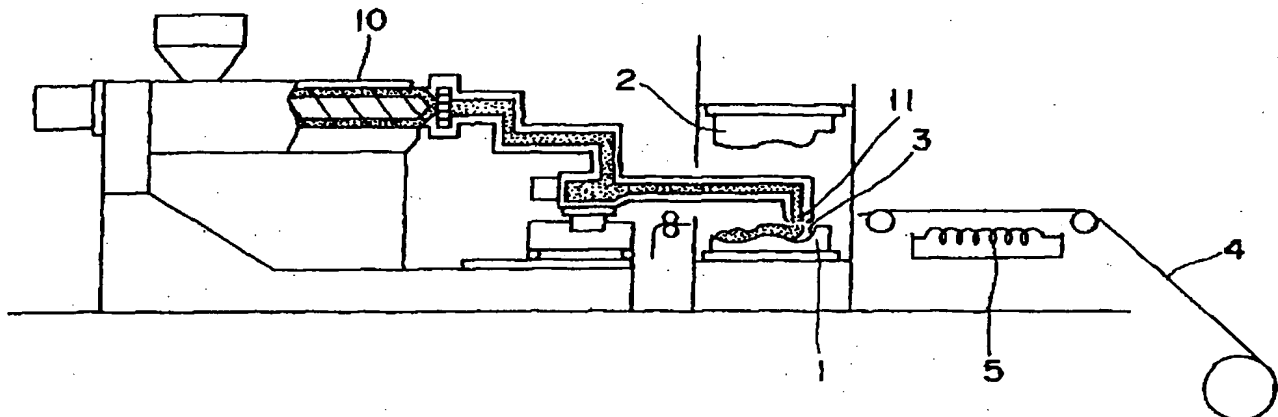
体とすることができる。従って、自動車の内外装部品として好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

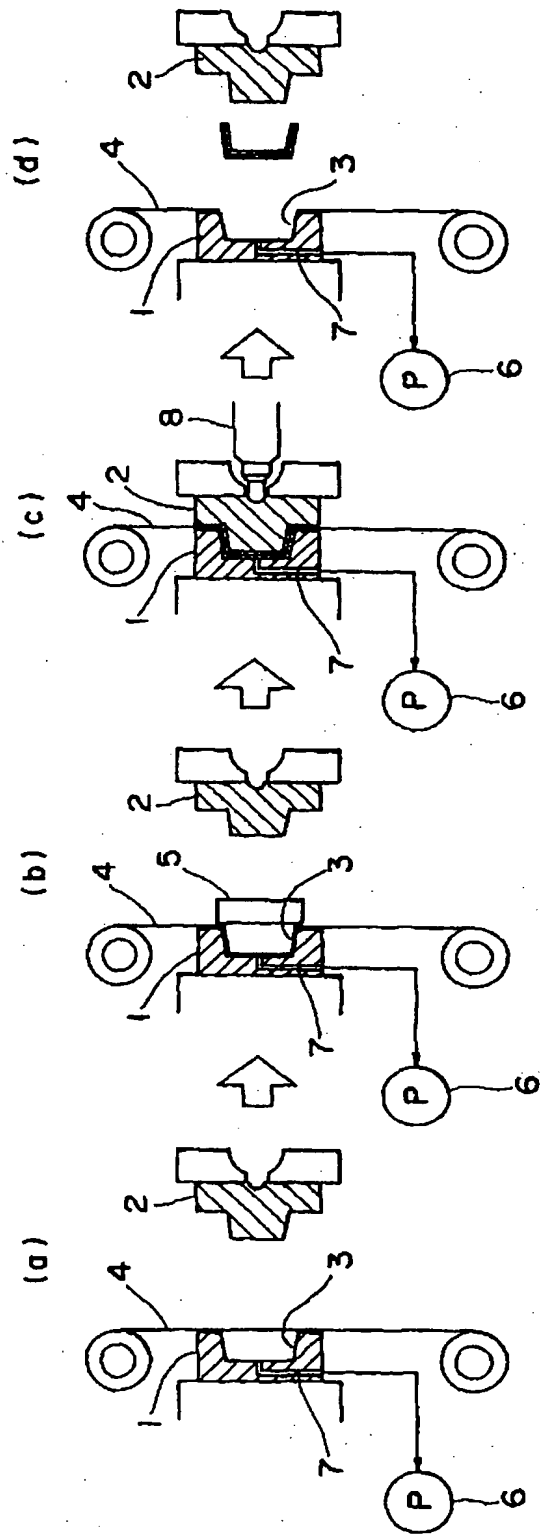
第1図(a)ないし(d)は①の製造方法を示す工程図、第2図は②の製造方法に使用する装置の概略図、第3図はサンプルの採取方法を示した平面図である。

1,2……金型(雌型1,雄型2)、3……キャビティ、4……シートもしくはフィルム、5……ヒータ部、6……真空ポンプ、7……空気吸引路、8……射出成形機、10……押出機、11……注入ノズル。

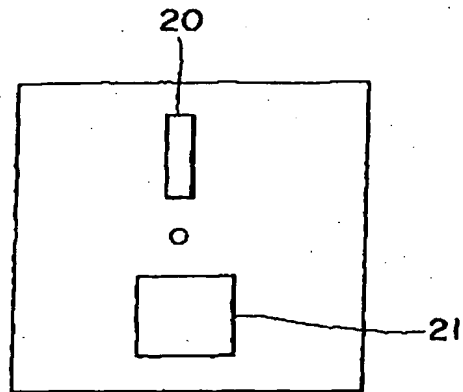
【第2図】



【第 1 図】



【第 3 図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭53-144987 (J P, A)
特開 昭62-257838 (J P, A)
特開 昭60-197741 (J P, A)
特開 昭61-14922 (J P, A)
特開 昭54-159466 (J P, A)
特開 昭61-152449 (J P, A)

THIS PAGE BLANK (USPTO)